

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-338853

(43)Date of publication of application : 07.12.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/02

B65G 49/00

F24F 7/06

H01L 21/68

(21)Application number : 2000-243927

(71)Applicant : EBARA CORP

(22)Date of filing : 11.08.2000

(72)Inventor : FUJII TOSHIKI
FUKASAKU YOSHIRO
YOKOYAMA ARATA
OKUYAMA KIKUO

(30)Priority

Priority number : 2000083634

Priority date : 24.03.2000

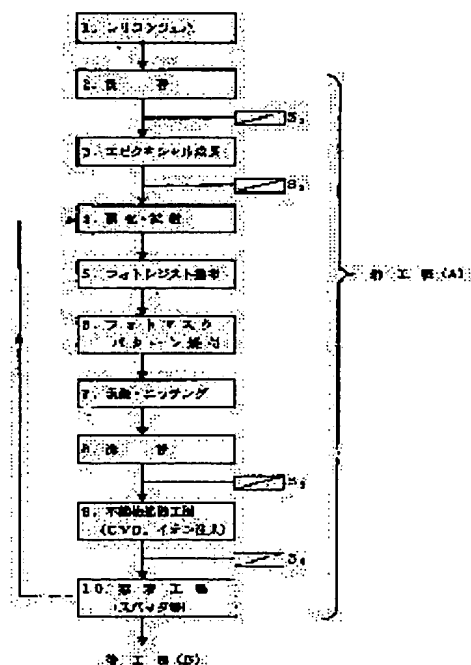
Priority country : JP

(54) SEMICONDUCTOR MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor manufacturing method which saves energy as highly demanded and which is effective when a product becomes of high precise and fine quality.

SOLUTION: In the semiconductor manufacturing method, a clean semiconductor housing space which is formed of purification systems S1 to S4 by at least photoelectrons and/or a photocatalyst so as to correspond to manufacturing processes 2 to 10 is used in a semiconductor manufacturing line. In the semiconductor manufacturing method, the air which is purified by the purification system is circulated to the semiconductor manufacturing line so as to be used. Each purification system by the photoelectrons is a system in which a particulate substance is charged with the photoelectrons generated at a time when a photoelectron discharge material is irradiated with ultraviolet rays and in which charged particles are captured. Each purification system by the photocatalyst can be formed as a system in which the photocatalyst is irradiated with ultraviolet rays so as to decompose a gaseous harmful component. The semiconductor housing space can be formed as a stocker and/or a carrier box.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

2004. 2. 23(JP)
 特許庁 OA.
 FR03-0160-0045-xx 1/2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
 特開2001-338853
 (P2001-338853A)

(43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/02		H 0 1 L 21/02	D 3 L 0 5 8
B 6 5 G 49/00		B 6 5 G 49/00	A 5 F 0 3 1
F 2 4 F 7/06		F 2 4 F 7/06	C
H 0 1 L 21/68		H 0 1 L 21/68	A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2000-243927 (P2000-243927)	(71) 出願人	000000239 株式会社荏原製作所 東京都大田区羽田旭町11番1号
(22) 出願日	平成12年8月11日 (2000. 8. 11)	(72) 発明者	藤井 敏昭 東京都大田区羽田旭町11番1号株式会社荏原製作所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-83634 (P2000-83634)	(72) 発明者	深作 善郎 神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株式会社荏原総合研究所内
(32) 優先日	平成12年3月24日 (2000. 3. 24)	(74) 代理人	100096415 弁理士 松田 大
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

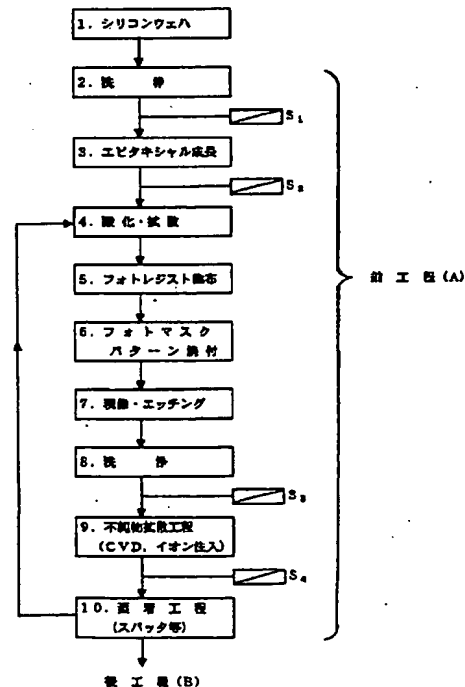
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製品の高品質化、精密化、微細化が進むにつれて要望が高まる省エネで効果的な半導体の製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体の製造ラインに、製造工程2～10に対応して、少なくとも光電子及び／又は光触媒による清浄化システムS₁～S₄によって形成したクリーンな半導体収納空間を用いた半導体の製造方法、及び、該清浄化システムによって清浄化した空気を半導体製造ラインに循環して使用する半導体の製造方法としたものであり、前記光電子による清浄化システムは、光電子放出材に紫外線を照射して発生する光電子により粒子状物質を荷電し、該荷電粒子を捕集するシステムであり、前記光触媒による清浄化システムは、光触媒に紫外線を照射してガス状有害成分を分解するシステムとすることができ、また、前記半導体収納空間は、ストック及び／又はキャリアボックスとすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体の製造ラインに、製造工程に対応して、少なくとも光電子及び／又は光触媒による清浄化システムによって形成したクリーンな半導体収納空間を用いたことを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項2】 半導体の製造ラインに、少なくとも光電子及び／又は光触媒による清浄化システムにより清浄化した空気を循環して使用することを特徴とする半導体の製造方法。

【請求項3】 前記光電子による清浄化システムが、光電子放出材に紫外線を照射して発生する光電子により粒子状物質を荷電し、該荷電粒子を捕集するシステムであることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体の製造方法。

【請求項4】 前記光触媒による清浄化システムが、光触媒に紫外線を照射してガス状有害成分を分解するシステムであることを特徴とする請求項1又は2記載の半導体の製造方法。

【請求項5】 前記循環空気は、乾燥剤を用いて露点-3.2〜-32℃とした空気であることを特徴とする請求項2記載の半導体の製造方法。

【請求項6】 前記乾燥剤は、 NH_3 、 NO_x 又は SO_2 のいずれか1つ以上を5ppb以下にする吸着剤を付加した材料であることを特徴とする請求項5記載の半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体の製造方法に係り、特に半導体、液晶、精密機械工業などの先端産業におけるSiウエハ、液晶、ガラス基板、金属被覆基板を扱う半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の半導体の製造は、粒子（微粒子）除去フィルター（例、HEPAフィルター）を用いて空気を清浄化したクリーンルームにおいて行われていた。今後、半導体製造は、製品の品質化、精密化が進み、これに伴い、微粒子に加えてガス状物質が汚染物質として関与し、また、ウエハ表面の酸化も問題になり、加えて、省エネ（省コスト）で半導体を製造することが実用上重要になる。即ち、今後の半導体製造は、汚染物質を効果的に制御できる省エネタイプの方式でなければ、実用が困難になる。即ち、多種類の汚染物質を制御できる省エネタイプの製造方式が期待されている。上記汚染物質をクリーンルーム全体にわたり除去（制御）すること（大部屋全体の超クリーン化）は、技術や省エネの点から限界がある。そこで、今後は、必要な所（製造工程）に必要なだけのクリーン度に保持する製造方式が重要になると考えられる。

【0003】次に、従来の半導体製造が行われているクリーンルームにおける空気清浄を図7を用いて説明す

る。図7において、外気42は先ずプレフィルタ43で粗粒子が除去され、次いで空調機44で空調され、中性能フィルタ45で除塵される。次に、クリーンルーム41の天井部に設置されているHEPAフィルタ（高性能フィルタ）46で微細な粒子が除去され、クリーンルーム41はクラス100〜1,000が維持される（「洗浄設計」p.11〜24、Summer1988）。47-1、47-2はファン、矢印は空気の流れを示す。従来のクリーンルームにおける空気清浄は、微粒子除去を目的としているので、図7のように構成されていた。このような構成では、微粒子除去には効果的であるが、ガス状有害成分の除去には効果がない。一方、図7のような大部屋方式のクリーンルームでは超クリーン化に対してコストがかかり過ぎるという課題がある（BREAK THROUGH、5号 p.38〜41、1993）。

【0004】ところで、今後半導体産業では製品の品質化、精密化が増々進み、これに伴い、微粒子（粒子状物質）は当然のこと、微粒子に加えてガス状物質が汚染物質として関与する。即ち、従来は微粒子除去のみで十分であったのが、今後は、ガス状物質（ガス状有害成分や水分）の制御も重要となってくる。これは、前記図7に示した従来のクリーンルームのフィルタでは、微粒子のみしか除去されず、外気からのガス状有害成分や水分は、除去されずにクリーンルームに導入されてしまうので問題になるためである。即ち、クリーンルームにおいては、微粒子（粒子状物質）や、今までの除塵フィルタ（例、HEPA、ULPAフィルタ）では捕集、除去されず、クリーンルーム内に導入されてしまう自動車の排気ガス、民生品として広く使用されている高分子樹脂製品からの脱ガスなどに起因する炭化水素（H.C）と呼ばれる有機性ガスや NH_3 、アミンのような塩基性（アルカリ性）ガス、 SO_2 、HF、HClのような酸性ガスなどのガス状物質が、ガス状有害成分として問題となる。

【0005】この内、H.Cは、ガス状有害成分として通常の空気（室内空気及び外気）中の極低濃度のものが汚染をもたらすので、除去する必要がある。また、最近ではクリーンルームの構成材や使用器具（例、ウエハ収納ボックス）の高分子樹脂類からの脱ガスが、H.C発生源として問題となっている〔（社）日本機械工業連合会、平成6年度報告書、平成7年3月、p.41〜49、1995〕。これらのガス状物質は、クリーンルーム内における作業で発生したものも問題となる。即ち、該ガス状物質の起因として通常のクリーンルームでは、外気から導入されたガス状物質（クリーンルームでのフィルタでは、ガス状物質は除去できないので、外気中のガス状物質は導入されてしまう）に、前記のクリーンルーム内で発生したガス状物質が加わるので、外気に比べてクリーンルーム中のガス状物質は高濃度となり、ウエハ基材や基板を汚染する。

【0006】即ち、上記の汚染物質（微粒子、ガス状有害成分）がウエハ、半製品、製品の基板表面に付着すれば、微粒子は、基板表面の回路（パターン）の断線や短絡を引き起こし欠陥を生じさせる。また、ガス状物質として、① H₂Cは、ウエハ（基板）表面に付着すると、接触角の増加をもたらす、H₂Cは基板とレジストとの親和性（なじみ）に影響を与える。そして、親和性が悪くなるとレジストの膜厚に悪影響を与えたり、基板とレジストとの密着性に悪影響を与える（空気清浄、第33巻、第1号、p. 16～21、1995）。また、H₂Cはウエハの酸化膜の耐圧劣化（信頼性の低下）を引き起こす（第39回応用物理学関係連合講演会予稿集、p. 686、1992）。また、成長初期に膜成長が起こらない、すなわちインキュベーションタイムが長くなり、膜制御性に悪影響を及ぼす。

【0007】② NH₃は、化学増幅型レジストのパターン変化や、アンモニウム塩の生成などをもたらす、ウエハにくもり（解像不良）を引き起こす（リアライズ社、最新技術講座、資料集、半導体プロセスセミナー、1996年10月29日、p. 15～25、1996）。

③ SO₂のような酸性ガスは、酸化膜絶縁不良を引き起こす（前記②と同じ文献）。また、水分は、ウエハ表面の自然酸化膜形成によるデバイス特性への悪影響、例えば、極薄ゲート酸化膜厚の制御性、シリサイド反応阻害、コンタクト抵抗の増大、エビ成長の阻害などの悪影響を及ぼし、歩留まりの低下を引き起こす。このような原因により、微粒子はもとよりこれらのガス状汚染物質は、半導体製品の生産性（歩留り）を低下させる。特に、ガス状有害成分としての上記のガス状物質は上述の発起因により、また最近では省エネの観点でクリーンルーム空気の循環を多くして用いるので、クリーンルーム中のガス状物質の濃度は濃縮され、外気に比べかなりの高濃度となっており、基材や基板に付着し、該表面を汚染する。この汚染の程度は、基材や基板の接触角で表わすことができ、汚染が激しいと接触角が大きい。接触角が大きい基材や基板は、その表面に成膜しても膜の付着強度が弱く（なじみが悪い）、歩留りの低下をまねく。

【0008】ここで、接触角とは水によるぬれの接触角のことであり、基板表面の汚染の程度を示すものである。即ち、基板表面に疎水性（油性）の汚染物質が付着すると、その表面は水をはじき返してぬれにくくなる。すると基板表面と水滴との接触角は大きくなる。従って接触角が大きいと汚染度が高く、逆に接触角が小さいと汚染度が低い。特に、最近省エネの点でクリーンルームの空気を循環使用するため、クリーンルーム内のガス状有害成分は徐々に高まってしまい、基材や基板を汚染することになる。汚染物質としての微粒子は、フィルタ技術により除去でき、空間は、クラス1（1 f t³中に

0.1 μm以上の粒子が1個）よりも清浄な空間が達成し得るが、ガス状有害成分の除去は、現状のフィルタ技術では効果がない。一方、省エネ技術が今後重要になっている。

【0009】今後の多様（多種類）な汚染物質の制御や省エネの点から、今後の汚染物質による汚染の防止対策（空間のクリーン化）は、清浄空間を限定（局所化）する局所クリーン化（ミニエンバイロメント）が効果的であると提案されている（①NIKKEI MICRODEVICES、7月号、p. 136～141、1995、②Proceedings of IE S.p. 373～378、1994）。現在、このようなミニエンバイロメントとして、Siウエハを透明性の合成樹脂（プラスチック）製ボックスに収納し、搬送する方式が検討されているが、（1）内部から突発的に発塵が起きた場合、かえって粒子汚染が深刻になる、（2）ボックス材料からの脱ガス（発ガス）に対する対策が必要、（3）（1）（2）により、ボックス自身を定期洗浄する工程が増えるので、操作（手間）が煩雑になり、実用上問題である等の指摘がある（KANOMAXエアゾルセミナー、p. 1～10、1996）。

【0010】このような中において、本発明者らは、局所クリーン化技術として光電子や光触媒を用いる空間のクリーン化方式を提案してきた。例えば、1）光触媒による清浄方式（ガス状有害成分の除去）：特許第2863419号公報、特許第2991963号公報、2）光電子による清浄方式（粒子状物質の除去）：特公平3-5859号、特公平6-74909号、特公平8-211号、特公平7-121369号公報、3）光電子と光触媒の併用方式（粒子とガスの同時除去）：特許第2623290号公報がある。これらの清浄方式は、適用先（装置の種類や使用条件）によっては、効果的に汚染物質が除去されるが、実用上層効果的な使用方法が求められていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明では、従来の一律のクリーン度のクリーンルームでの半導体製造方式に鑑み、半導体、液晶、精密機械工業などの先端産業において、製品の高品質化、精密化、微細化が進むにつれて要望が高まる省エネで汚染物質が効率良く制御できる効果的な半導体の製造方法を提供することを課題とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明では、半導体の製造ラインに、製造工程に対応して、少なくとも光電子及び／又は光触媒による清浄化システムによって形成したクリーンな半導体収納空間を用いたことを特徴とする半導体の製造方法としたものである。前記半導体収納空間は、ストッカ及び／又はキャリアボックスとすることができる。また、本発明では、半導体の製造ラインに、少なくとも光電子及び／又

は光触媒による清浄化システムにより清浄化した空気を循環して使用することを特徴とする半導体の製造方法としたものである。前記製造方法において、光電子による清浄化システムが、光電子放出材に紫外線を照射して発生する光電子により粒子状物質を荷電し、該荷電粒子を捕集するシステムであり、前記光触媒による清浄化システムが、光触媒に紫外線を照射してガス状有害成分を分解するシステムとすることができる。また、前記循環空気は、乾燥剤を用いて露点 $-3.2 \sim -3.2^{\circ}\text{C}$ とした空気がよく、該乾燥剤は、 NH_3 、 NO_x 又は SO_2 のいずれか1つ以上を5ppb以下にする吸着剤を付加した材料を用いることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明は、次の10の知見に基づいてなされたものである。

(1) 本発明の対象分野である先端産業においては、従来はHEPAフィルターなどで除去できる微粒子の除去だけで十分であったが、今後は製品が高品質化、精密化するので、微細な粒子状物質やガス状物質の影響を受けるようになる。即ち、現状のクリーンルームは、フィルター技術により、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ サイズで考えられる微粒子除去による清浄空間が得られるが、ガス状物質は該フィルターで除去できないので、クリーンルーム内は、ガス状汚染物質(ガス状有害成分)が処理されないまま存在している。特に、ガス状汚染物質は、後述のような酸性ガス、アルカリ性ガス、炭化水素のようなガス状有害成分、そして、水分(H_2O)が半導体製造において歩留まり低下の原因となる。

(2) 通常の空気(外気)中には、ガス状有害成分として NO_x 、 SO_x 、 H_2C 、 HF のような酸性ガス、アンモニア(NH_3)、アミンのようなアルカリ性ガス、及び炭化水素(H_2C)が存在し、クリーンルームに設置されているフィルターによってはこれらのガス状有害成分の捕集はできないので、これらの有害ガスはクリーンルームに導入されてしまう。このうち、通常の空気中の濃度レベルの場合、 H_2C やアンモニアはウエハなどの基板を汚染し、生産性を著しく低下させる(①空気清浄、第33巻、第1号、p.16~21、1995、②空気清浄、第36巻、第2号、p.1~16、1998)

【0014】(3) 少なくとも一部が有機物(例えば高分子樹脂)で構成される(使用できる)クリーンルームや該クリーンルームで使用する器具(例、ウエハ収納ケース、ボックス)においては、該有機物から極く微量の有機性ガス(例えば H_2C)が発生し、クリーンルーム内の収容物(ウエハやガラス基板などの原料や半製品)を汚染する。すなわち、クリーンルームにおいては、少なくともその一部に有機物(例えばプラスチック容器、パッキン材、シール材、接着材、壁面の材料)を使用している、これら有機物から極く微量の有機性ガスが発生す

る。例えば、シール材からはシロキサン、収容容器の材料であるプラスチックからはフタル酸エステルなどが発生する。これら有機性ガスの発生量は極く少ないが、閉鎖系であるクリーンルーム内に閉じ込められる。特に最近のクリーンルームにおいては省エネを目的として空気を循環使用することが多いので、このようなことが生じる。従って有機性ガスの濃度は徐々に高くなり、クリーンルーム内の収容物の上に付着し、悪影響を与える。このように、クリーンルーム内の H_2C は、外気から導入される H_2C に、内部で発生するガスが加わるので、多成分かつ高濃度になっていて、最近では、クリーンルームは H_2C に関してのダーティルームと言われていて、効果的な H_2C 処理法が必要となっている。

【0015】(4) 前記の汚染物質の基板への汚染(影響の程度)は、半導体製造工程の種類によって相当異なる。即ち、汚染物質の影響が大きい製造工程で適切な汚染防止を図ることにより、省コストで効果的に半導体製造を行うことができる。通常、製造工程で前記の汚染物質の影響が大きい所は、前工程(基板上にデバイスを完成させるまでの工程であり、①洗浄工程、②酸化前、③薄膜堆積前、例えば、a. ポリ-シリコン堆積前、b. エピタキシャル成長前、c. メタル膜成膜前、d. キャパシタ用の高誘電率膜成膜前、e. キャパシタ用の強誘電率膜成膜前、f. シリサイド薄膜成膜前、④イオン注入前である。一方、後工程(でき上がったウエハを切り分けて製品にする工程)は、汚染物質の影響は受けない。従って、前工程の該処理プロセスにおける汚染物質からの汚染防止は、汚染物質フリーのストックやキャリアボックスを活用する(基板を収納し、汚染防止を図る)ことにより、また、汚染物質フリーの通路を設置し、該通路を用いて基板を搬送する(基板は、汚染物質フリーの通路で搬送されることにより汚染防止される)ことにより、歩留まりの低下を防止できる。なお、前記通路をここでは便宜上トンネルと呼ぶ。

【0016】(5) 炭化水素は、通常の空気(室内空気及び外気)中の濃度で汚染をもたらす。また種々の炭化水素のうち、接触角を増大させる成分は基材の種類(ウエハ、ガラス材など)や基板上の薄膜の種類・性状によって異なると考えられる。本発明者らは鋭意検討した結果、非メタン炭化水素を指標として、これを光電子を用いる方式及び/又は光触媒を用いる方式により 0.2 ppm 以下、好ましくは 0.1 ppm 以下まで除去すれば効果があることを見いだした。光電子を用いる方式では、後述のように、光電子放出材や電極材に光触媒材を用いると H_2C 除去に効果がある。

(6) クリーンルームには多種類の H_2C が存在するが、この内ウエハやガラス基板に付着し、悪影響を及ぼす H_2C は、ごく一部の H_2C 、例えばフタル酸エステル(例DOP、DBP)である。該 H_2C 成分に共通することは、化学構造として、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 結合

(親水性を有する)を持つことである(空気清浄、Vol. 33, No. 1 p.16~21, 1995)。即ち、該化学構造を他へ変換すると、H. Cはウエハやガラス基板に付着しない(付着しにくくなる)。

【0017】(7) 通常のクリーンルーム空気中の湿度(相対湿度: $45 \pm 3\% \text{RH}$)では、Siウエハ表面には自然酸化膜が形成されてしまう。一方露点 -100°C (相対湿度: 0.1% 以下、 25°C)のような極低湿度空気を用いると、該酸化膜形成抑制には効果があるが、このような極低湿度空気を用いると基板は高電位に帯電してしまふ。即ち、前記のような極低湿度空気を使用すると高電位の帯電を生じ、微粒子汚染やH. C汚染を引き起こすので、実用的に問題がある。前記に対して、本発明の乾燥剤(デシカント)を用いた湿度[露点 -3.2°C (25°C 、 $20\% \text{RH}$)~露点 -32°C (25°C 、 $1\% \text{RH}$)]の空気(除湿空気)の使用は、酸化膜形成と帯電の抑制の両面を考慮した場合の湿度として好適である。即ち、該除湿空気は、発生する電位による汚染と酸化膜形成の2つの点から、実用上許容しうる好適な温度範囲である。

【0018】(8) 前記乾燥剤において、酸性ガスやアルカリ性ガス用吸着剤を付加すると、該有害ガスは低濃度まで捕集されるので(除湿に化学汚染物質除去機能が加わるので)、試料空気の状態、要求性能によっては実上好適である。ここで酸性ガスの除去は、 NO_x 及び/又は SO_2 を指標として 5ppb 以下、またアルカリ性ガスの除去は、 NH_3 を指標として 5ppb 以下となるように抑制すると、実用上効果的な除去を長時間連続させて行うことができる。

(9) H. C除去は、活性炭のような吸着剤でも一時的には可能であるが、捕集効果や再飛散の問題がある。また、活性炭は可燃物であるので、使用は好ましくない。一方、本発明で用いる光触媒では、H. Cを CO_2 まで無害化処理できるので、長時間連続した使用ができ、実用的に有効である。前記、H. C除去に効果的な光触媒は、アルカリ性ガスや酸性ガスの除去に問題がある。例えば、酸性ガスとしての NO_x は、長時間の運転で光触媒表面に酸化物を堆積し、光触媒性能を経時的に除々に低下させる。

【0019】(10) 前記のように、汚染物質の除去は、後述の光電子や光触媒を用いる方式及び乾燥剤に付加した吸着剤との組合せにより効果的に達成される。即ち、要求性能によるこれらの汚染物質除去技術の組合せにより、ガス状物質から微粒子まで汚染物質を広い範囲にわたり制御(除去)できる。また、光電子を用いる方式は、粒子状物質とガス状汚染物質の同時除去に効果的である。ガス状汚染物質の除去を更に確実に行う場合には、光電子と光触媒の併用方式が好ましい。また、ガス状物質のみが問題の場合には、光触媒方式を用いることができる。即ち、前記(4)の製造工程において、汚染

物質の種類やその影響の程度によってこれらの汚染物質除去方式を適宜用いることで、基板を汚染させることなく、半導体を製造することができる(歩留まりを低下させずに半導体製造ができる)。

【0020】次に、本発明の半導体製造工程での、クリーンな半導体収納空間(クリーン空間)、及び製造ラインを循環する清浄化した空気を作る光電子及び光触媒を用いるシステムの構成について述べる。

1) 光電子を用いるシステム

本システムは、光電子放出材に紫外線照射することにより発生する光電子(負イオン)による汚染物質(粒子状物質と一部のガス状有害成分)の除去を行う。ここでは、本発明者らがすでに提案した光電子による清浄方式(特公平3-5859号、特公平6-74909号、特公平7-121369号、特公平8-211号、特公平8-22393号公報)を適宜に用いることができ、粒子状物質(微粒子)除去に効果的であるが、同時に SO_2 やH. Cのようなイオン核形成により粒子状となるガス状有害成分も同時捕集される。また、後述のように、光電子放出材の母材に光触媒材を用いることによりH. Cのようなガス状有害成分が同時除去される。

【0021】光電子放出材から放出する光電子による微粒子の荷電・捕集(除去)は、本発明者らが、既に提案した方法を適宜に用いて行うことができる(特公平3-5859号、特公平6-34941号、特公平7-93098号、特公平7-121369号、特公平8-211号各公報)。光電子放出材は、紫外線の照射により光電子を放出するものであれば何れでも良く、光電的な仕事関数が小さなもの程好ましい。効果や経済性の面から、Ba, Sr, Ca, Y, Gd, La, Ce, Nd, Th, Pr, Be, Zr, Fe, Ni, Zn, Cu, Ag, Pt, Cd, Pb, Al, C, Mg, Au, In, Bi, Nb, Si, Ti, Ta, U, B, Eu, Sn, P, Wのいずれか、又はこれらの化合物、又は合金、又は混合物が好ましく、これらは単独で、又は2種以上を複合して用いられる。複合材としては、アマルガムの如く物理的な複合材も用いる。

【0022】例えば、化合物としては、酸化物、ほう化物、炭化物があり、酸化物には、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nd_2O_3 、 ThO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 Ag_2O 、 La_2O_3 、 PtO 、 PbO 、 Al_2O_3 、 MgO 、 In_2O_3 、 BiO 、 NbO 、 BeO などがあり、また、ほう化物には、 YB_6 、 GdB_6 、 LaB_6 、 CeB_6 、 EuB_6 、 PrB_6 、 ZrB_2 などがあり、さらに、炭化物としては、 UC 、 ZrC 、 TaC 、 TiC 、 NbC 、 WC などがある。また、合金としては、黄銅、青銅、リン青銅、AgとMgとの合金(Mgが $2 \sim 20 \text{wt}\%$)、CuとBeとの合金(Beが $1 \sim 10 \text{wt}\%$)及びBaとAlとの合金を用いることができ、上記AgとMgとの合金、CuとB

eとの合金及びBaとAlとの合金が好ましい。酸化物は、金属表面のみを空气中で加熱したり、あるいは薬品で酸化することによっても得ることができる。

【0023】さらに、他の方法としては、使用前に加熱し、表面に酸化層を形成して長期にわたって安定な酸化層を得ることもできる。この例としては、MgとAgとの合金を水蒸気中で300～400℃の温度の条件下で、その表面に酸化膜を形成させることができ、この酸化膜は長期間にわたって安定なものである。これらの材料は、適宜の母材、例えば、金属材、セラミックス材に付加して用いることができる。これらの材料の使用形状は、棒状、線状、格子状、板状、ブリーツ状、曲面状、円筒状、金網状等の形状が使用でき紫外線の照射面積の大きな形状のものが好ましい。本発明者が、すでに提案したように光電子放出材に保護膜を設け、多重構造としたものも好適に使用できる（特開平3-108698号公報）。

【0024】母材上への光電子放出材の付加として、適宜の母材上へ薄膜状に光電子を放出しうる物質の付加がある（特開平4-152296号公報）。また、石英ガラス上に光電子を放出し得る物質として、Auを薄膜状に付加したものがある（特公平7-93098号公報）。光電子放出材を母材に付加して使用する場合は本発明者がすでに提案しているように、導電性物質の付加を併せて行い用いることができる（特許第2598730号明細書）。また、前記の紫外線源との一体化、例えば紫外線ランプ表面への光電子放出材の付加がある（特開平4-243540号）。該一体化は、装置がコンパクト化するので適用先、要求性能によっては好ましい形態である。

【0025】また、後述の光触媒との一体化も用いることができる（特願平8-132563号）。該一体化では、微粒子に共存するガス状有害成分の同時除去はもちろんのこと、光電子放出材がセルフクリーニングされるので、長時間安定に使用できること（光電子放出材の使用環境中に、光電子放出材に対して有害なH₂Cのような物質が共存しても、光触媒により、該H₂Cは分解・除去される）から好ましい。前記のように、光電子放出材は、適宜の形状の母材表面に、周知の方法、例えば、イオンプレーティング法、蒸着法、スパッタリング法、CVD法、メッキ法、塗布による方法、スタンプ印刷による方法、スクリーン印刷による方法を適宜に用い、薄膜状、粒状、島状、帯状、網状、線状、格子状に付加し、用いることができる。

【0026】光電子放出材への紫外線照射による光電子の放出は、電場下で効果的である。電極はそのために用いられる。該電極の材料、位置や形状は、光電子放出材との間に電場（電界）が形成できるものであれば何れでも使用できる。電極材料とその構造は、周知の荷電装置において使用されているもので良い。電極材料は導体で

あれば何れも使用でき、この例としてSUS材、Cu-Zn材、タングステンの線、棒状、網状、板状がある。これらを1種類又は2種類以上組合わせて光電子放出材の近傍に電場が形成できるように設置する（特開平2-303557号）。該電場電圧は、2V/cm～2kV/cmである。好適な電場の強さは、利用分野、条件、装置形状、規模、効果、経済性等で適宜予備試験や検討を行い決めることができる（特開平2-303557号）。電極は後述光触媒と一体化したものも、装置の種類、要求性能によっては使用できる（特願平8-231290号）。本形態は、光触媒材が紫外線照射により、光触媒作用を発揮し、H₂Cのようなガス状有害成分が除去されるので用途、要求性能によっては好ましい。

【0027】次に、荷電微粒子捕集材（集じん材）について説明する。該集じん材は、前記の光電子により荷電された微粒子を捕集するものである。荷電微粒子の捕集材（集じん材）は、通常の荷電装置における集じん板、集じん電極等各種電極材や静電フィルター方式が一般的であるが、スチールウール電極、タングステンウール電極のようなウール状構造のものも有効である。エレクトロック材も好適に使用できる。光電子放出材、電極材、荷電微粒子の捕集材の好適な組合わせ方は、適用装置の形状、構造、要求性能、経済性などにより適宜決めることができる。前記の電場用電極材は、用途、装置形状によっては集じん材と兼用、あるいは一体化して行うことができる（特公平8-211号）。

【0028】前記の光電子を用いる微粒子の荷電捕集（除去）では、微粒子濃度をクラス10、好ましくはクラス1以下とすることで、基材又は基板の汚染防止が効果的となり、本発明の特徴である。ここでクラスとは、微粒子濃度の単位であり、1ft³中の粒径0.1μm以上の微粒子の個数を表わす。紫外線ランプは、その照射紫外線により光電子放出材及び／又は後述光触媒が夫々機能を発揮するものであれば何れでも良い。通常、水銀灯が、コスト、効果、簡易な形状などから好ましい。水銀灯の例としては、殺菌ランプ（主波長：254nm）、ブラックライト、蛍光ケミカルランプ、UV-B紫外線ランプがある。

【0029】この内、殺菌ランプが好ましい。これは殺菌ランプは、光触媒への有効照射量を強くでき（光触媒作用が強くなる）、前記光電子放出材からの光電子放出にも効果的で、オゾンレスで実施できるためである。また、殺菌作用を有することから、微生物（増殖）や菌類が問題となる所は特に好ましい。本清浄空間における気体の清浄化は、半導体製造工程の種類、試料ガス（空気）の条件、要求性能、経済性等により、適宜に光電子による清浄化システム及び／又は後述の光触媒による清浄化システムを組合せて用いることができ、本発明の特徴の一つである。例えば、H₂CやNH₃、アミンのよ

うなガス状有害成分に対する要求が厳しい場合は、光触

媒によるシステムを、微粒子が問題になる場合は、光電子によるシステムを、更にガスと微粒子の両方が問題となる場合は、これらを一体化したシステムを用いることができる。

【0030】2) 光触媒を用いるシステム

このシステムでは、光触媒に紫外線照射することにより汚染物質(H. Cのようなガス状有害成分)を除去する。ここでは、本発明者らがすでに提案した光触媒による清浄方式(特許第2863419号、特許第2991963号各公報)を適宜に用いることができる。光触媒は、ガス状有害成分の除去を行うものであり、光源からの光照射により励起され、親水性の基板(ウエハ)表面の接触角増加に關与する有機性ガス(非メタン炭化水素、H. C)を接触角の増加に關与しない形態に分解あるいは、付着しても影響を及ぼさない安定な形態に変換するものであればいずれでもよい。通常、半導体材料が効果的であり、容易に入手出来、加工性も良いことから好ましい。効果や経済性の面から、Se, Ge, Si, Ti, Zn, Cu, Al, Sn, Ga, In, P, As, Sb, C, Cd, S, Te, Ni, Fe, Co, Ag, Mo, Sr, W, Cr, Ba, Pbのいずれか、又はこれらの化合物、又は合金、又は酸化物が好ましく、これらは単独で、また2種類以上を複合して用いる。

【0031】例えば、元素としては、Si, Ge, Se、化合物としては、AlP, AlAs, GaP, AlSb, GaAs, InP, GaSb, InAs, InSb, CdS, CdSe, ZnS, MoS₂, WTe₂, Cr₂Te₃, MoTe, Cu₂S, WS₂、酸化物としては、TiO₂, Bi₂O₃, CuO, Cu₂O, ZnO, MoO₃, InO₃, Ag₂O, PbO, SrTiO₃, BaTiO₃, Co₃O₄, Fe₂O₃, NiOなどがある。光触媒の設置形態は、半導体収納空間の空気中及びトンネル内の空気の流れる空気中への固定化、壁面への固定化、或いは空気中に浮遊させて用いることもできる。光触媒の固定は、光触媒を板状、綿状、ファイバー状、網状、ハニカム状、膜、シート状或いは繊維状などの適宜の材料にコーティングしたり、或いは包み、又は挟み込んでユニット内に固定して用いてもよい。例えば、セラミック、フッ素樹脂、ガラス材に、ゾルーゲル法、焼結法、蒸着法、スパッタリング法などの周知の付加手段を適宜に用いて行うことができる。一般に、繊維状、網状、ハニカム状の形状が圧力損失が少ないことから好ましい。

【0032】一例として、ガラス繊維へのTiO₂のゾルーゲル法による付加がある。又、本発明者が既に提案した光透過性線状物品表面への光触媒の付加(特開平7-256089号)も適宜に使用できる。又、本発明者が既に提案した光源との一体化(特開平9-205046号)も適宜用いることができる。これらの使用は、適用(空間)の種類、形状、要求性能などにより適宜に選択

して用いることができる。付加の厚さは、ランプから放出される紫外線の照射により光触媒が光触媒作用を発揮する厚さであれば良く、光触媒の種類(例、母材の種類)等により適宜予備試験を行い決めることができる。通常、10Å~3000Åの厚さである。また、光触媒作用の向上のために、上記光触媒にPt, Ag, Pd, RuO₂, Co₃O₄の様な物質を加えて使用することも出来る。該物質の添加は、光触媒による有機物の分解作用が加速されるので好ましい。これらは、一種類又は複数組合せて用いることができる。通常、添加量は、光触媒に対して、0.01~10重量%であり、適宜添加物質の種類や要求性能などにより、予備試験行い適正濃度を選択することができる。

【0033】次に、光触媒によるH. C除去について説明する。ウエハやガラスなどの基板に付着し、歩留りを低下させる有機性ガスは、気体中の多成分の有機性ガスの内の一部の該基板に付着しやすい構造を有する有機性ガスのみである。光触媒は吸着作用を有するので、この基板に付着しやすい構造を有する有機性ガスが光触媒の表面に吸着し、光触媒作用により分解される。この作用について、次に詳しく説明する。有機性ガスによる汚染は、前記した接触角で表現される。接触角を増加させる有機性ガスは、基板(ウエハ、ガラス材など)の種類や基板上の薄膜の種類、性状によって異なるが、本発明者らの研究によると次のように考えられる。すなわち、通常クリーンルームにおける基板表面の接触角を増加させる有機性ガス(H. C)で共通して言えることは、高分子量のH. Cが主であり、その構造として-CO、-COO結合(親水性を有する)を持つことである。このH. Cは親水部(-CO、-COO結合部)を有する疎水性物質(H. Cの基本構造の-C-C-の部分)と考えることができる。

【0034】具体例で説明すると、通常のクリーンルームにおけるガラス基板などの基板表面の接触角を増加させる有機性ガスは、C₁₆~C₂₀の高分子量H. C、例えばフタル酸エステル、高級脂肪酸フェノール誘導体であり、これらの成分に共通することは化学的構造として、-CO、-COO結合(親水性を有する)を持つことである。これらの汚染有機性ガスの起因は、ウエハキャリアなどの高分子製品の可塑剤、離型剤、酸化防止剤などであり、高分子製品の存在する個所が發生源である

(「空気清浄」第33巻、第1号、p16~21、1995)。光触媒によるこれらの有機性ガスの処理メカニズムの詳細は不明であるが、次のように推定できる。すなわち、これらの有機性ガスは-CO、-COO結合の部分ウエハやガラス表面のOH基と水素結合し、その上部は疎水面となり、結果としてウエハやガラス表面は疎水性になり、接触角が大きくなり、その表面に成膜すると膜の付着力は弱い。

【0035】有機性ガスが存在する雰囲気光触媒を設

置すると、その活性部である $-CO$ 、 $-COO$ 結合部が、光触媒に吸着し、次いで光触媒作用により分解作用を受けて別の安定な形態に変換される。その結果として、有機性ガスは安定な形態となり、ウエハやガラス基板上には付着しないか、又は付着しても疎水性を示さない。（「空気清浄」第35巻、第3号、p51～58、1997）。光触媒は、前記H、Cの分解・除去の他に、アンモニアやアミンのような塩基性ガス（ガス状有害成分）の除去にも効果的である。光触媒は、H、Cやアンモニア、アミンのようなガス状有害成分の除去に効果的であるが、これらのガス状有害成分が高濃度で存在する場合や、酸性ガスの NO_x や SO_x のような他のガス状有害成分の除去をも同時に行いたい場合には（要求性能によっては）、適宜周知の吸着性を組合せて用いることができる。

【0036】例えば、これらのガス状有害成分が高濃度で存在の場合は、下記の吸着剤で、予め大まかに除去を行う。また、 NO_x や SO_x のように TiO_2 上に堆積するとその触媒性能が低下する物質が高濃度で存在する場合（例えば、人工的な発生源がある場合）、後述の吸着剤で予め除去を行う。これにより、本発明の光触媒を用いる方式が長時間安定して使用できる。前記光電子を用いる清浄化システムに光触媒を付加して用いるとガス状汚染物質除去が確実（より効果的、即ち表面が敏感なウエハなどの基板の汚染防止に有効）になることから好ましく、要求性能、経済性等から予備検討を行い、適宜組合せ用いることができる（特許第2623290号、特許第2863419号各公報）。

【0037】（3）乾燥剤（デシカント）による除湿システム。

本システムでは、トンネル内のへの供給空気を、露点 $-3.2^{\circ}C \sim -32^{\circ}C$ への除湿と、ガス状有害成分の NO_x 、 SO_x 、 HCl 、 HF のような酸性ガス、 NH_3 、アミンのようなアルカリ性ガスを乾燥剤に付加した吸着剤により吸着・捕集（除去）する。前記において、酸性ガスやアルカリ性ガスは種類が多いので酸性ガスの除去で NO_x 及び／又は SO_x を指標として5ppb以下、好ましくは1ppb以下、また、アルカリ性ガスの除去では NH_3 を指標として5ppb以下、好ましくは1ppb以下になるように吸着剤の捕集時間の調整などを行い、ガス状有害成分除去を制御する。前記乾燥剤の運転は、本発明者らの提案した方式を適宜に用いることができる（特願平11-14732号、特願平11-60324号、特願平11-143693号、特願平11-163241号、特願平11-196978号、特願平11-248260号）。

【0038】前記、 NO_x 、 SO_x 、 NH_3 は、周知の手段により安価で簡便に連続的に測定できるガス状有害成分である。即ち、 NO_x 、 SO_x 、 NH_3 は、簡便にモニターすることができるので、該モニターにより乾燥剤に

おけるガス状有害成分除去を長時間、安定して行うことができ、本発明の特徴の1つである。なお、前記 NO_x 、 SO_x 、 NH_3 を指標として適宜モニターすることにより、共存する他のガス状有害成分の除去把握することができる。乾燥剤（デシカント）は、収納空間及びトンネル用空気を露点 $-3.2^{\circ}C \sim -32^{\circ}C$ へ除湿できるものであれば何れでも良く、潮解性が無い材料が長時間安定して使用できるので好ましい。そのような材料としては、シリカゲル、ゼオライト、また本発明がすでに提案したアルミナ架橋粘土多孔体、構造状活性炭、多孔質リン酸アルミニウム等が好適に使用できる（特開平11-165064号公報）。

【0039】アルミナ架橋粘土多孔体は、層状ケイ酸塩層間の交換性陽イオンをアルミニウムを含む多核金属水酸化イオンで交換し、これを加熱脱水したものである。この層状ケイ酸塩層間の交換性陽イオンをアルミニウムを含む多核金属水酸化イオンで交換し、これを加熱脱水してアルミナ架橋粘土多孔体を製造し、デシカントに用いることによって、潮解性がなく、かつ吸着熱が従来のデシカントよりも少なく、かつ $65 \sim 75^{\circ}C$ の再生温度に適当な特性を有するデシカントが得られ、省エネルギーでかつコンパクトな除湿を行うことができる。構造状活性炭は、ポリビニルホルマールを炭化処理し、 $850^{\circ}C$ 以下の温度で賦活して得られるものである。このポリビニルホルマールを炭化処理し、 $850^{\circ}C$ 以下の温度で賦活して構造状活性炭を製造し、デシカントに用いることによって、潮解性がなく、かつ吸着熱が従来のデシカントよりも少なく、かつ $65 \sim 75^{\circ}C$ の再生温度に適当な特性を有するデシカントが得られ、省エネルギーでかつコンパクトな除湿を行うことができる。

【0040】多孔質リン酸アルミニウム（モレキュラシーブ）は、アルミナ水和物（例えば、水酸化アルミニウム、ペーマイト、擬ペーマイトなど）とリン酸とを熱解離性テンプレート剤（例えばトリプロピルアミンのような有機塩基）を用いて反応させて得られる物質である。このように、多孔質リン酸アルミニウム（モレキュラシーブ）は、アルミナ水和物とリン酸とを熱解離性テンプレート剤を用いて反応させて得られる物質をデシカントに用いることによって、潮解性がなく、かつ吸着熱が従来のデシカントよりも少なく、かつ $65 \sim 75^{\circ}C$ の再生温度に適当な特性を有するデシカントが得られ、省エネルギーでかつコンパクトな除湿を行うことができる。

【0041】次に、前記デシカント（乾燥剤）に付加して用いる吸着剤について説明する。該吸着剤は、要求性能により前記のごとく酸性ガス及び／又はアルカリ性ガスを、それぞれ NO_x 及び／又は SO_x 、 NH_3 を5ppb以下、好ましくは1ppb以下、より好ましくは0.5ppb以下とするものであれば、何れでも良く、周知の吸着剤を適宜用いることができる。このような吸着材として、シリカゲル、ゼオライト、アルミナ、活性炭、

イオン交換繊維があり、この内、活性炭、イオン交換繊維が効果的であることから好ましい。活性炭としては、捕集成分（対象ガスの種類）あるいは光触媒やイオン交換繊維を組合せる方法などにより、適宜、酸やアルカリの添着炭を用いることができる。上記吸着材の形状は、適宜の形状で用いることができるが、一般に繊維状、網状、ハニカム状が圧力損失が少ないことから好ましい。

【0042】クリーンルーム空気中の上記酸性ガスやアルカリ性ガスの濃度は、通常少なくとも10ppb以上存在する。例えば、NO_xは10～50ppb、SO_xは10～50ppb、NH₃は10～100ppb程度存在する。通常、クリーンルーム内では、作業によりこれらのガスの発生がある場合が多く、また、省エネのためにクリーンルーム空気は循環使用されるために、少なくともガス状有害成分の内のいずれかの成分の濃度は更に高濃度になっている。上記のように、クリーンルーム空気中には、酸性ガスやアルカリ性ガスが多種類（多成分）にわたり存在するが、本発明では、SO_x、NO_x及び／又はNH₃を指標に5ppb以下、好ましくは1ppb以下まで低減化すると通常効果的である。そして、指標の成分は、用途、利用先により、上記酸性ガスやアルカリ性ガスの成分や濃度は異なるので、それらを考慮して適宜に決めることができる。また、上記のSO_x、NO_x、NH₃は低濃度を簡易にモニター（測定）できるので、他の同分類のガス状有害成分の指標として好適に用いることができる。

【0043】用いる吸着材の種類や、酸性ガス、アルカリ性ガスをどこまで除去するかは、クリーンルームの種類、用途により気体中の該有害成分の種類、濃度が異なるので、それらの用途、装置の種類、装置の設置場所、形状、気体中の有害成分の種類、濃度、要求性能、経済性などにより適宜予備実験を行い決めることができる。次に、イオン交換繊維について説明すると、これは天然繊維もしくは合成繊維又は、これらの混合体等の支持体表面に陽イオン交換体もしくは陰イオン交換体、又は陽イオン交換基と陰イオン交換基を併有するイオン交換体を支持させたものであり、その方法としては繊維状の支持体に直接支持させてもよく、織物状、編物状又は植毛状の形態にしたのち、これに支持させることもできる。いずれにしても最終的にイオン交換体を支持した繊維となっていればよい。

【0044】本発明に用いる、イオン交換繊維の製法として、グラフト重合特に放射線グラフト重合法を利用して製造したイオン交換繊維が好適である。種々の材質及び形状の素材を利用することができるからである。さて、前記天然繊維としては羊毛、絹等が適用でき、合成繊維としては炭化水素系重合体を素材とするもの、含フッ素系重合体を素材とするもの、あるいはポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、セルロース、酢酸セルロースなどが適用でき

る。前記炭化水素系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリブテン等の脂肪族系重合体、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン等の芳香族系重合体、ポリビニルシクロヘキサン等の脂環式系重合体あるいはこれらの共重合体が用いられる。また、前記含フッ素系重合体としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、エチレン-四フッ化エチレン共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体等が用いられる。

【0045】いずれにしても、前記支持体としてはガス流との接触面積が大きく、抵抗が小さい形状で、容易にグラフト化が行え、機械的強度がで、繊維くずの脱落、発生や熱の影響が少ない材料であれば良く、使用用途、経済性、効果等を考慮して適宜に選択出来るが、通常、ポリエチレンが一般的でありポリエチレンやポリエチレンとポリプロピレンとの複合体が特に好ましい。次に、前記イオン交換体としては、特に限定されることなく種々の陽イオン交換体又は陰イオン交換体が使用できる。例えば、カチオン交換の場合を例にとると、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基などの陽イオン交換基含有体、第一級～第三級アミノ基、第四アンモニウム基などの陰イオン交換基含有体、あるいは上記陽及び陰両者のイオン交換基を併有するイオン交換体が挙げられる。

【0046】具体的には、前記繊維上に、例えばアクリル酸、メタクリル酸、ビニルベンゼンスルホン酸、スチレン、ハロメチルスチレン、アシルオキシスチレン、ヒドロキシスチレン、アミノスチレン等のスチレン化合物、ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルイミダゾール、アクリロニトリルをグラフト重合させた後、必要に応じ硫酸、クロルスルホン酸、スルホン酸などを反応させることにより、陽又は陰イオン交換基を有する繊維状イオン交換体を得られる。また、これらのモノマーは、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ブタジエン、エチレングリコール、ジビニルエーテル、エチレングリコールジメタクリレート、などの2個以上の2重結合を有するモノマーの共存下に、繊維上にグラフト重合させてもよい。この様にして、イオン交換繊維が製造される。イオン交換繊維の直径は、1～1000 μ m、好ましくは5～200 μ mであり、繊維の種類、用途等で適宜決めることができる。

【0047】これらのイオン交換繊維の内、陽イオン交換基と陰イオン交換基の用い方は、対象処理気体中の被除去成分の種類や濃度によって決めることができる。例えば被除去成分を予め測定・評価し、それに見合うイオン交換繊維の種類と量を用いれば良い。アルカリ性ガスを除去したい場合は、陽イオン交換基（カチオン交換体）を有するもの、また、酸性ガスを除去したい場合は

陰イオン交換基（アニオン交換体）を有するもの、また両者の混合ガスでは陽と陰の両方の交換基を有する繊維を用いることができる。イオン交換繊維への気体の流し方として、フィルター状イオン交換繊維に直交して流すと、効果的である。イオン交換繊維への気体を流す流速は、予備試験を行い適宜に決めることができるが、該繊維は除去速度が早いので、通常SVとして、1000～10万（h⁻¹）程度で用いることができる。イオン交換繊維は本発明者らが先に提案したように、放射線グラフト重合で製造したものをを用いると、特に効果が高いので好ましく、適宜用いることができる（特公平5-9123号、特公平5-67325号、特公平5-43422号、特公平6-24626号公報）。

【0048】イオン交換繊維は、イオン性物質（成分）の捕集に効果的であり、本発明の対象とする酸性ガスやアルカリ性ガスはイオン性物質と考えられることから、これらの物質を効率良く捕集・除去できる。特に、放射線グラフト重合により製造されたイオン交換フィルター（繊維）は、前記支持体への照射が奥部まで均一になされるため、イオン交換体（アニオン及び／又はカチオン交換体）が広い面積（高密度に付加）に、しっかり（強固）と付加されるので、交換容量が大きくなり、かつ低濃度のイオン性物質が早い速度で高効率に除去できる効果があり、実用的に有効である。また、放射線グラフト重合による製造は、製品に近い形状でできること、室温でできること、気相でできること、グラフト率大にできること、不純物の少ない吸着フィルターができることなどの利点がある。このため、次のような特徴を有する。

① 放射線照射によるグラフト重合で製造したイオン交換繊維には、イオン交換体（吸着機能の部分）が均一に多く付加（付加密度が高い）するので吸着速度が早く、かつ吸着量が多い。

② 圧力損失が少ない。

【0049】本発明の製造工程に対応したクリーンな半導体収納空間の設置位置は、前記汚染物質の影響が大きい工程であり、適宜予備試験、例えば後述（実施例4）のデバイスの信頼性試験（TDD特性評価・試験）を行い、適宜決めることができる。また、半導体収納空間は、製造工程における半導体表面をクリーンな状態に保つものであれば何れでも良い。即ち、クリーンボックス、クリーン空間であれば良く、具体的には、ストッカ、キャリアボックスがある。

【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

図1は、クラス100のクリーンルームで半導体製造を行う本発明の方法の工程図である。図1では、製造工程に対応して（汚染の影響度合いに対応して）、クリーンストッカS₁～S₄を設置し、半導体の製造を行う省コス

トで安定した品質（歩留まりが高い）の製品を製造する半導体製造工程を示している。半導体の製造ラインは、図1に示すように、シリコン（Si）を「2. 洗浄」から「10. 蒸着工程」よりなる前工程（基板上にデバイスを完成させるまでの工程）Aと、後工程（でき上がったウエハを切り分けて製品とする工程）Bとに大別することができる。該前工程Aの1部の工程では、ウエハはクリーンルームの空気の暴露により、該空気中の汚染物質の影響を受けるためストッカS₁～S₄を用いる。

【0051】即ち、前工程Aでは、ウエハは、工程によりクリーンルーム空気中のガスと粒子の影響を受けやすく、クリーンルーム空気にウエハを暴露するとガスと粒子による汚染により歩留まり低下を引き起こすので、

「2. 洗浄」から「3. エピタキシャル成長」間、「3. エピタキシャル成長」から「4. 酸化・拡散」間、「8. 洗浄」から「9. 不純物拡散工程」間及び「9. 不純物拡散工程」から「10. 蒸着工程」間に、それぞれ後述のガスと粒子同時除去によるクリーンストッカ（クリーンな半導体収納空間）S₁～S₄を設置して、半導体製造を行う。例えば、「2. 洗浄」後のウエハケースに収納されたウエハは、汚染防止のためのストッカS₁に収納され、順次「3. エピタキシャル成長」の装置に導入される。該ストッカS₁により、ウエハ表面の清浄度は、長時間保持されるので、洗浄後の表面が敏感な、汚染を受けやすいウエハは、その表面が一定以上のクリーン度に保たれて、「3. エピタキシャル成長」の装置に導入される。即ち、エピタキシャル成長に供されるウエハは、クリーンな状態で、安定して供給されるので、処理後のウエハは品質が安定する（以後、ストッカS₁～S₄の使用法は同様）。

【0052】次に、ストッカS₁～S₄について説明する。ストッカS₁～S₄は、図2にその構成図を示すように光電子放出材31、光電子放出用電極32、紫外線ランプ33、荷電粒子捕集材34、光触媒35、遮光材36より構成される。該ストッカS₁～S₄は、半導体製造工程におけるウエハを下記のような汚染物質から隔離するために設置されている。クリーンルームには、汚染物質としてクラス100の微粒子37、ガス状有害成分38としてH₂CやNH₃が存在する。H₂Cは外部から導入されるクリーンルーム用の空気中のH₂C（クリーンルームのHEPAフィルタでは、ガス状有害成分は捕集できないので、導入されてしまう）に加えて、クリーンルーム構成材や器具類から脱ガス（発ガス）された非メタン炭化水素が、0.8～1.0ppm存在する。

【0053】ストッカS₁～S₄内では、光電子放出材31への紫外線ランプ33からの紫外線照射により、光電子（負イオン）が放出され、空間中の微粒子（粒子状物質）37は荷電され、荷電粒子捕集材34に捕集・除去される。即ち、微粒子37を含む空気は、紫外線照射により生じる空気の流れ39-1～39-3により、光電子放

出材 31、電極 32、荷電粒子捕集材 34 を設置した汚染物質除去部 C に順次送られ、ここで微粒子 37 は、クラス 1 より高クリーン度まで除去される。一方、紫外線ランプ 33 は、光触媒 35 を照射し、該光触媒 35 は光触媒作用を発揮している。そこで、H、C や NH₃ を含むガス状有害成分 38 を含む空気は、前記のごとく空気の流れ 39-1 ~ 39-3 により、汚染物質除去部 C に順次送られ、ガス状汚染物質 38 は、光触媒 35 に接触し、H、C や NH₃ は効果的に処理される。これにより接触角の増加に関与する分子量の大きい H、C は、接触角が増加しない分子量の小さい H、C もしくは二酸化炭素や水に分解される。また、塩基性ガスの NH₃ は、光触媒により 1 ppb 以下（クリーンルーム空気中の NH₃ 濃度：30 ~ 50 ppb）まで分解・除去される。遮光材 36 は、紫外線ランプ 33 からのわずかなリーク紫外線のウエハ 30 への照射を防ぐ。40 は反射面であり、紫外線ランプ 33 からの放射紫外線を反射して効果的に光電子放出材 31 及び光触媒 35 を照射する。

【0054】このようにして、ウエハキャリア 29 に収納されたウエハ 30 が収納される被清浄空間 D は、超クリーン化される。ウエハは、「2. 洗浄」後、「4. 酸化」前、「8. 洗浄」後、「10. 蒸着」前にクリーンルーム空気に暴露するとその表面が敏感なために汚染され、歩留まりの低下をもたらすが、前記のごとく先ず、ストック保管を行い、順次夫々の次の工程へ送ることにより、すべてのウエハは、クリーンルーム空気への暴露が 1 分以内となり、安定して（ウエハ表面が清浄を保持した状態で）一連の処理が行われる。このようにして、安定した品質の半導体製品が製造される。本例の光電子放出材 31 は、紫外線照射窓の石英ガラス上に Au 薄膜を付加した材料、紫外線ランプ 33 は、殺菌灯（主波長：254 nm）、光触媒 35 は、アルミナ板に TiO₂ を付加したもの、光電子放出材 31 からの光電子放出用の電極 32 は、網状の A1 材、荷電粒子捕集材 34 は、A1 材より成る集じん板である。

【0055】実施例 2

図 3 は、実施例 1 におけるストック S₁ ~ S₄（図 2）の変形例である。図 3 において、図 2 と同一符号は同じ意味を示す。

【0056】実施例 3

図 4 は、クラス 100 のクリーンルームで半導体として、MOSIC（デバイス）の製造を行う本発明の半導体の製造方法の他の例を示す工程図である。図 4 では、製造工程に対応して（汚染の影響度合いに対応し）クリーンストック S₁ ~ S₅ を設置し、本発明の省コストで安定した品質（歩留まりが高い）の製品を製造する半導体製造工程を示している。半導体の製造ラインは、図 4 に示すように、「11. P-シリコン」を「12. 洗浄」から「21. メタル蒸着工程」よりなる前工程（A）と、後工程（B）とに大別することができる。該前工程

A の 1 部の工程では、ウエハはクリーンルームの空気の暴露により、該空気中の汚染物質の影響を受けるためストック S₁ ~ S₅ を用いる。ストック S₁ ~ S₅ の役割とその作用は、実施例 1 と（図 1）と同じであり、ここでのストック S₁ ~ S₅ の構成図は前記図 3 のものである。

【0057】ウエハは、「12. 洗浄」後、「14. 洗浄」後（15. ゲート酸化前）、「16. ポリシリコンの堆積」前、「17. P のドーブ」前、「21. メタル蒸着工程」前にクリーンルーム空気に暴露するとその表面が敏感なために汚染されて、歩留まりの低下を起こすが、これらの工程では先ず、ストック保管を行い、ウエハを順次、次の工程へ送ることにより、全てのウエハは、クリーンルーム空気への暴露が 1 分以内となり、安定してウエハ表面が清浄を保持した状態で一連の処理が行われる。このようにして、安定した品質の MOSIC が製造される。本例のストック（図 3）の光電子放出材 31 は、紫外線ランプ 33 上に Au の薄膜を付加したものであり、光触媒 35 は、アルミナ板に TiO₂ を付加したものであり、光電子放出材 31 からの光電子放出用の電極 32 と一体化している。

【0058】実施例 4

実施例 3 の図 4 の製造工程に記載のごとくして製造される MOSIC において、MOS デバイスの信頼性を調べるため、TDD B 特性（定電流経時絶縁破壊特性）を測定した。

- 1) クリーンルーム；クラス 100 の半導体工場、
- 2) ストッカ（S₁ ~ S₅）の設置位置；
 - (1) S₁：12 の洗浄後、(2) S₂：14 の洗浄後、
 - (3) S₃：16 のポリシリコンの堆積前、(4) S₄：17 の P のドーブ前、(5) S₅：21 のメタル蒸着工程前、（番号は、図 4 中の工程の番号を示す）。
- 3) ストッカ；図 3 の構成のもの
 - (1) 紫外線ランプ；殺菌ランプ、
 - (2) 光電子放出材；殺菌ランプ上に Au の薄膜を付加、
 - (3) 光電子放出用電極；光触媒上に網状 A1 材を設置、50 V/cm、
 - (4) 荷電粒子捕集材；A1 電極材、850 V/cm、
 - (5) 光触媒；A1 板に TiO₂ を付加、
- 4) シリコンウエハ；P 型（P-Si）
- 5) MOS デバイスの製造工程の主な条件；
 - (1) P-Si の洗浄；RCA 洗浄、80℃、10 分間後、HF 処理、水洗後乾燥
 - (2) LOCOS 素子分離；窒化膜（Si₃N₄）を保護膜とし、1,000℃、180 分でフィールド酸化、
 - (3)（ゲート酸化前）洗浄；RCA 洗浄、80℃、10 分後、HF 処理、水洗後乾燥
 - (4) ゲート酸化；湿式酸化法による酸化（O₂ と H₂ を導入、850℃）
- 【0060】(5) ポリシリコンの堆積；ポリ-Si を

SiH₄の熱分解により(650℃)堆積(減圧CVD法)、

(6) Pのドーブ; POCl₃の熱分解(900℃)により、Pをドーブしたn⁺ポリ-Siを形成、

(7) ゲート加工; CF₄とO₂でエッチング(ケミカルドライエッチング法)、

(8) 層間絶縁膜形成; SiH₄、PH₃、B₂H₆をN₂とO₂下で450℃加熱(常圧CVD法)、

(9) コンタクト窓開け; BHF処理で酸化膜除去(ウェットエッチング法)、

(10) メタル蒸着工程; スパッタリングでAlを蒸着(スパッタリング法)、

【0061】結果

ストックS₁~S₅へ、1、3、12時間収納して製造したMOSデバイスのTDDDB特性を、図5に示す。図5において、横軸は絶縁破壊に至るまでの注入電荷量、縦軸は絶縁破壊を起こしたMOSデバイスの累積割合を特殊な関数を使ってプロット(ワイブルプロット)したものである。図5において、—○—は1時間、—△—は3時間、—□—は12時間収納の値、—●—はコントロール(ブランク)としてストックに保管しないで、速やかに製造した値、—×—は3時間クリーンルーム空気に暴露した値(ストックを使用しない値)を示す。図5から、1~12時間本ストックへ収納したときの値は、コントロールの値と同じであること、即ちMOSデバイスは、ストックに保管することにより、歩留まりを低下させずに生産されることを示している。ここでのMOSデバイスのゲート酸化膜厚は4.6~4.8nm、ポリ-Siゲートの厚さは200nm、層間絶縁膜は600nmである。

【0062】比較例1

実施例4におけるS₁~S₅のストックの内、いずれか1つのストックを用いなくて、同様に製造したMOSデバイスのTDDDB特性を、図6に示す。収納時間は、3時間である。図6における印は次のごとくである。

【表1】

印	使用ストック	未使用ストック
○	S ₂ , S ₃ , S ₄ , S ₅	S ₁
△	S ₁ , S ₃ , S ₄ , S ₅	S ₂
▲	S ₁ , S ₂ , S ₄ , S ₅	S ₃
□	S ₁ , S ₂ , S ₃ , S ₅	S ₄
■	S ₁ , S ₂ , S ₃ , S ₄	S ₅

尚、図6中、—●—、—×—は図5と同じであり、夫々、コントロール(ブランク)、クリーンルーム空気暴露の値である。これにより、S₁~S₅のストックの内、いずれか1つのストックを用いなくて(いずれか1つの工程でクリーンルーム空気にウエハが暴露されると)、MOSデバイスの生産性が顕著に低下することが分かる。

【0063】実施例5

図8は、クラス10,000のクリーンルームに設置した本発明のトンネルT〔光電子及び光触媒を用いた粒子、ガス除去による超清浄空気を半導体製造プロセス(E, F, G, H, J, K)で循環使用〕を用いて、半導体の製造を行う工程図を示している。トンネルTには、光電子及び光触媒を用いた粒子及びガス除去部41-1、41-2が設置され、ここでトンネルT内での発生ガス状及び粒子状汚染物質が捕集・除去される。トンネルTでは、原料ウエハ(図9中の30)はトンネルT内での搬送により、半導体製造プロセスにおける製造装置(E~K)に順次送られ加工されて行く(原料が製品となる)。

【0064】ここで、トンネルTでは、ウエハからの汚染物質の発生(例、レジスト塗布のウエハはガスが発生)、ウエハ搬送器具からの発生〔例、合成樹脂製の搬送器具(キャリアボックス等)を用いると発生〕、トンネル材料からの発生(合成樹脂の材料や、シール材からのガス発生)等があり、そのままであればトンネル内は汚染物質の濃度が高くなる。トンネルT内では、前記のようにトンネル内の適宜の位置に、光電子及び光触媒を用いた清浄化部41-1、41-2が設置することにより、トンネルT内は、粒子ではクラス1よりも清浄、ガスでは非メタン炭化水素濃度として0.1ppm以下の超クリーン空間が維持されている。矢印42-1~42-4は、トンネルT内の気流であり、後述の乾燥剤による除湿部43から送られる空気の流れである。

【0065】図9は、トンネルTに設置された汚染物質除去のための本発明の特徴である前記光電子及び光触媒を用いた清浄化部41-1、41-2の断面構成図である。図9中、31は光電子放出材(光触媒母材上にAuを薄膜状に被覆)、33は紫外線ランプ(殺菌灯)、34は荷電粒子状物質除去用電極材(荷電粒子捕集材)、35はガス状汚染物質(特にH₂C)除去のための光触媒(TiO₂)であり、光電子放出材31が光電子放出を効果的に行うための電場形成用の電極材の役目を果たしている。該清浄化部41-1(41-2)内に導入されたトンネル内の空気42-1(42-3)中の汚染物質として、粒子状物質は、電場下で紫外線ランプ33から紫外線照射を受けた光電子放出材31から発生される光電子(負イオン)により荷電され、荷電粒子は電極材34に捕集される。ここで、SO₂など一部の汚染物質も同時に捕集・除去される。一方、ガス汚染物質としての例えば、H₂Cは、紫外線照射を受けた光触媒35により、CO₂のような無害ガスは変換される。

【0066】矢印39-1、39-2は、紫外線ランプ33の照射により生ずる(清浄化部上下間の温度差によって生ずる)気流である。汚染物質を含んだ空気の気流39-1は、順次清浄化部41-1(41-2)に導入され、前記のように清浄化され、清浄化空気の気流39-2がウエハ30の搬送空間部へ供給される。36は、

紫外線ランプ33からの放射紫外線のウエハ30への照射を防ぐための遮光材である。乾燥剤を用いる除湿部43では、外気〔取り入れ空気42-5：クラス10、000のクリーンルーム空気であり、相対湿度は45RH%（25℃）〕を除湿と除塵空気として、該空気42-1をトンネルT内へ供給し、該トンネル内処理空気を一定品質に保持するものである。ここでの乾燥剤は、シリカゲルで、湿度は露点-15.5℃（5RH%、25℃）である。

【0067】該乾燥剤には、吸着剤として活性炭及びイオン交換繊維が付加されており、これにより酸性ガスとアルカリ性ガスが捕集・除去された除湿空気42-1となっている。ここで、該吸着剤出口の空気は、水分、SO₂、NH₃が自動分析計（水分：露点計、SO₂：溶液導伝法、NH₃：化学発光法）により、適正水分濃度（露点：-15.5±3℃）及びSO₂とNH₃は1ppb以下にモニターされる。これにより、本乾燥剤での好適条件での運転が長時間安定して行われ、本発明の特徴の一つである。除塵は、HEPAフィルタでクラス10よりも清浄に行われる。前記のごとくして、トンネルT内は、ウエハにとって好適な環境〔汚染物質が除去され、自然酸化膜の生成抑制（0.15Å以下）と電位発生が少ない（300V以下）〕が創出され、該環境下でウエハは製造装置E~Kに送られ、製品へと加工されていく。

【0068】S₁、S₂は、前記図2及び図3と同様の構成である光電子と光触媒を用いた清浄化部を設置したストックである。これは、半導体製造プロセスE~Kにおいて、待機（例えば、製造途中において、製造装置が何らかの原因により、中断した場合の緊急避難）先として重要である。即ち、実用のプロセスでは、一定の確率で製造装置がダウンするが、該ストックへの収納（緊急避難）により、ウエハ表面は汚染防止され、清浄な状態が維持される。44は、ウエハ搬送手段であり、周知の方式、例えば磁気浮上方式：空気浮上方式、トレイ搬送方式、RGV（レイル搬送）方式等を適宜用いることができる。前記乾燥剤43により、除湿及び有害ガスの除去が行われた空気の流れ42-1、42-4は、空気流により搬送ウエハが汚染されにくい適正な流速の循環流が保持される。

【0069】即ち、流速が早い場合、発生気流や発生静電気による粒子やガス状物質による汚染をもたらす。一方、遅い場合は落下粒子（沈降）による粒子汚染、また発生ガス濃度が多いと、パージ（置換）不足によるガス状物質による汚染をもたらす。通常、適正な流速は、0.1μm粒子を基準に考えることができる。即ち、本トンネルへの導入空気42-5は、乾燥剤43に取り付けたHEPAフィルタによる除塵を行っているが、HEPAフィルタでは、およそ0.1μm粒子が粒子除去性能のボトム（およそ0.1μm粒径の除去性能が低い

め、0.1μm粒子の存在濃度が高い）のためである。適正な流速は、上記考えに基づき、ウエハの搬送方式、規模、要求性能、経済性等により、適宜予備試験を行い決めることができる。通常、適正な流速は、1cm/秒~100cm/秒、好ましくは5~30cm/秒である。

【0070】

【発明の効果】本発明によれば、次のような効果を奏することができる。

1) 半導体の製造ラインにおいて、製造工程に対応して（汚染物質の影響の程度に対応して）光電子及び／又は光触媒を用いた半導体収納（クリーン）空間を設置することにより、

(1) 半導体は、クリーンルーム空気からの汚染物質の影響が効果的に防止されるので、半導体が高い歩留まりで生産できた。

(2) 汚染物質の影響が大きい工程のみに、クリーンな収納空間を設ければ良いので、省コストで安定した品質の半導体が生産できるようになった。

(3) クリーン空間創出技術として、光電子及び／又は光触媒を用いることにより、粒子とガスの同時除去が効果的に行えた。

【0071】2) 前記により、本発明の製造方法を用いることにより、

(1) 今後、製品の高品質化、高精密化が進み、それと共に微細な粒子やガス状有害成分の影響が大きくなるが、これらに対して効果的な汚染防止ができた。

(2) 製品が低コストで製造できるので、実用性が向上した半導体の製造方法となった。また、実用性が高いので、適用し得る半導体の製造ラインが広がった。

3) 半導体製造ラインに清浄化した空気を循環させて使用したことにより、高品位の汚染にフリーな空気が有効利用されたので、省コストで半導体の製造ができた。

4) 前記において、乾燥剤による除湿空気を用いたことにより、自然酸化膜の生成抑制及びウエハなどの基板の帯電（電位発生）抑制効果が生じた。

【0072】5) 前記4)の乾燥剤において、吸着剤を付加したことにより、

(1) NH₃、アミンなどのアルカリ性ガス、NO_x、SO_x、HCl、HFのような酸性ガスも水分に加えて同時除去されるので、該有害ガスが高効率に除去された除湿空気が得られた。

(2) 前記乾燥剤の出口空気中のNH₃、NO_x、SO_xを5ppb以下とするようにモニター（測定）し、制御することにより、実用上効果的な有害ガスフリーの乾燥空気を長時間安定して得ることができた。

6) 前記で得られた高品位空気を循環使用したことにより、

(1) 省コストの半導体製造システムができたので、実用性が向上した。

(2) 次世代・高密度デバイスの製造方式が提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を用いる半導体製造の一例を示す工程図。

【図2】本発明の方法を用いるストックの一例を示す断面構成図。

【図3】本発明の方法を用いるストックの他の例を示す断面構成図。

【図4】本発明の方法を用いる半導体製造の他の例を示す工程図。

【図5】注入電荷量 (C/cm^2) による累積故障率 (%) の変化を示すグラフ。

【図6】注入電荷量 (C/cm^2) による累積故障率 (%) の変化を示すグラフ。

【図7】従来のクリーンルームにおける空気清浄の概略構成図。

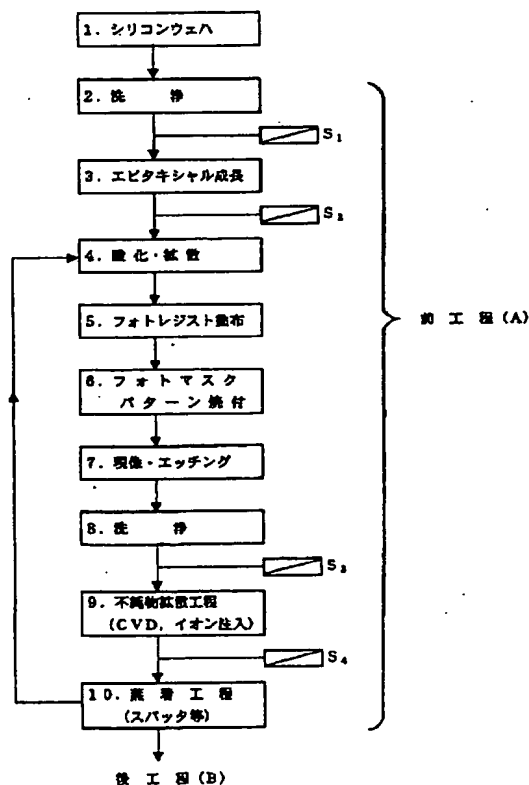
【図8】本発明の方法の清浄化空気を循環使用する半導体製造の別の例を示す工程図。

【図9】図8に用いる清浄化部の一例を示す断面構成図。

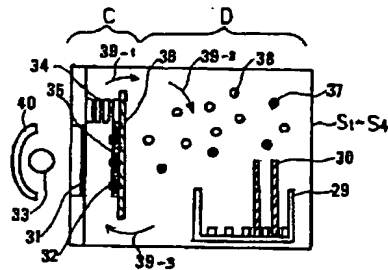
【符号の説明】

1：シリコンウエハ、2：洗浄、3：エピタキシャル成長、4：酸化・拡散、5：フォトリソスト塗布、6：フォトマスクパターン焼付、7：現像エッチング、8：洗浄、9：不純物拡散工程、10：蒸着工程、11：P-シリコン、12：洗浄、13：LOCOS素子分離、14：洗浄、15：ゲート酸化、16：ポリシリコンの堆積、17：Pのドーパ、18：ゲート加工、19：層間絶縁膜形成、20：コンタクト窓開け、21：メタル蒸着工程、 $S_1 \sim S_5$ ：クリーンストック、29：ウエハキャリア、30：ウエハ、31：光電子放出材、32：光電子放出用電極、33：紫外線ランプ、34：荷電粒子捕集材、35：光触媒、36：遮光材、37：微粒子、38：ガス状有害成分、39-1～39-3：空気の流れ、40：反射面、41-1、41-2：清浄化部、42-1～42-4：トンネル内空気流、42-5：導入空気、43：乾燥剤、44：ウエハ搬送手段、A：前工程、B：後工程、C：汚染物質除去部、d：被清浄空間、E、F、G、H、J、K：半導体製造プロセス、T：トンネル

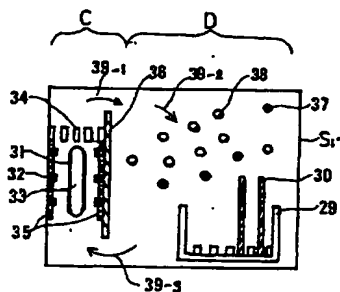
【図1】



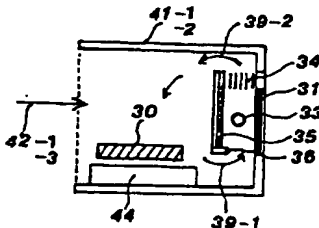
【図2】



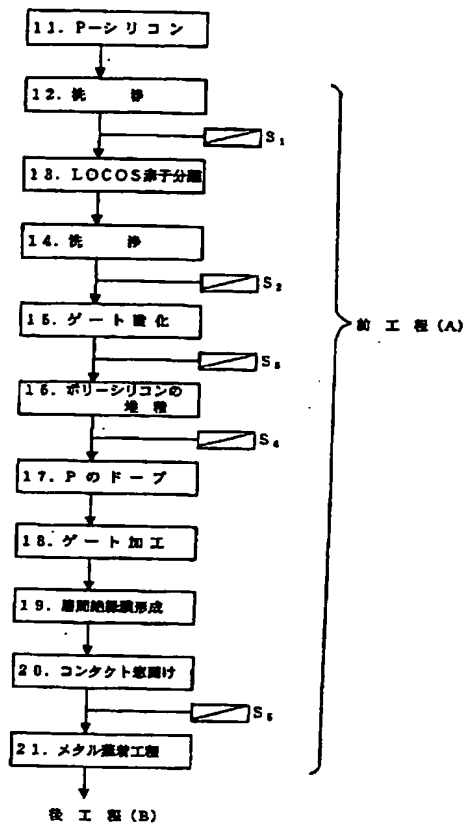
【図3】



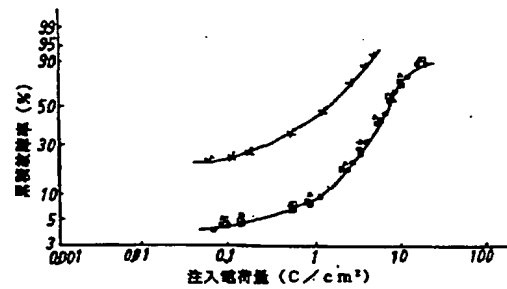
【図9】



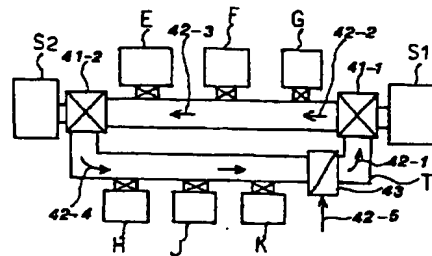
【図4】



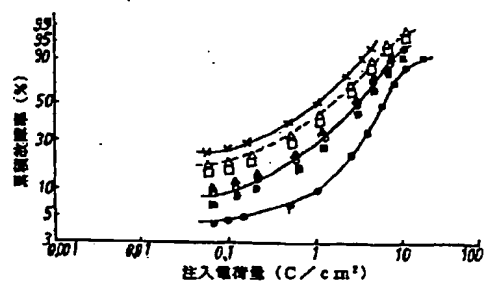
【図5】



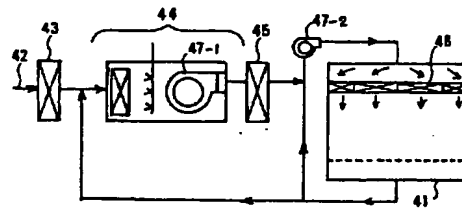
【図8】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 横山 新
広島県東広島市高屋高美が丘4丁目3番8号

(72)発明者 奥山 喜久夫
広島県東広島市鏡山2丁目365 広大がが
ら第一職員宿舎2-401号

Fターム(参考) 3L058 BF03
5F031 CA02 CA05 DA01 MA06 MA23
MA24 MA26 MA27 MA28 MA29
MA32 NA02 NA14 PA26